UEBER DIE DICHLOR-α-NAPHTOCHINONSULFONSÄURE.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

JACOBUS CORNELIS SCHONEVELD VAN DER CLOET

aus Gouda in Holland.

FREIBURG i. B.

Buchdruckerei von Chr. Ströcker

1887.

UEBER DIE DICHLOR-α-NAPHTOCHINONSULFONSÄURE.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

JACOBUS CORNELIS SCHONEVELD VAN DER CLOET

aus Gouda in Holland.

FREIBURG i. B.

Buchdruckerei von Chr. Ströcker

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0009

SEINEN THEUERN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Mein Ausgangsmaterial bildete die Dinitro-α-naphtolsulfonsäure. Dieselbe ist zuerst dargestellt worden von H. Caro[1] aus der α-Naphtoltrisulfonsäure, welche durch Sulfoniren von α-Naphtol erhalten wird, und die dann weiter nitrirt wird. Jetzt wird die Trisulfonsäure dargestellt durch Sulfoniren von α-Naphtylamin[2]. Sie kommt im Handel in Form ihres Natrium- und Kaliumsalzes unter dem Namen Naphtolgelb S vor, welche Salze gelbe, in Wasser schwerlösliche Pulver sind, die eine grosse färbende Kraft besitzen.

Die freie Säure kann man aus dem Naphtolgelb durch Versetzen mit concentrirter Salzsäure erhalten: sie ist eine gelbe, in Wasser leicht lösliche, in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirende Verbindung, welche noch grössere färbende

---

[1] Berl. Ber. XIV. 2028.

[2] H. v. d. Lippe. Inaug.-Dissert. Freiburg. 1883.

Kraft besitzt, als ihre Salze. Die Zusammensetzung der Säure ist:

$$C_{10}H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\SO_3H\\OH\end{cases}$$

und die des Natriumsalzes

$$C_{10}H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\SO_3Na\\ONa.\end{cases}$$

Ueber die Dinitro-α-naphtolsulfonsäure liegen Angaben von Lauterbach[1] vor. Er beschrieb verschiedene Salze (von den Salzen, welche ich darstellte, krystallisirte namentlich das Strontium- und Magnesiumsalz besonders schön), stellte die freie Säure dar und untersuchte die Reduktions-Produkte. Er erhielt mehrere Amidoverbindungen: Nitroamidonaphtolsulfonsäure, Diimodonaphtolsulfonsäure, etc., und giebt an, aus dem Naphtolgelb mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure Derivate des Naphtochinons erhalten zu haben, welche er jedoch nicht weiter untersucht zu haben scheint. Lauterbach oxydirte auch die Säure, erhielt aber niemals Phtalsäure, woraus er den Schluss zieht, dass die drei Sulfongruppen der Trisulfonsäure des α-Naphtols nicht in demselben Kern wie das Hydroxyl, und die Sulfongruppe im

[1] Berl. Ber. XIV. 2028.

Naphtolgelb nicht in demselben Kern wie die Hydroxylgruppe und die Nitrogruppen enthalten sind. Er stellt also folgende Formel auf:

Für die α-Naphtoltrisulfonsäure:

$$C_4H_3(SO_3H)C_2.C_4H(OH)(SO_3H)_2,$$

und für die Säure des Naphtolgelbs:

$$C_4H_3(SO_3H).C_2.C_4H(OH)(NO_2)_2.$$

H. von der Lippe[1] behandelte das Naphtolgelb mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure in der Hoffnung, Monochlorphtalsäure resp. das Trichlornaphtochinon zu erhalten. Er erhielt geringe Mengen eines chinonartigen Körpers, welchen er jedoch nicht näher untersuchte.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Claus unternahm ich es nun, das Produkt der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf die Dinitro-α-naphtolsulfonsäure resp. deren Salze näher zu studiren.

[1] H. v. d. Lippe. Inaug.-Dissert. Freiburg. 1883.

Einwirkung von chlorsaurem Natrium und Salzsäure auf Naphtolgelb.

Da ich das Natriumsalz des Naphtolgelbs (aus der Fabrik von Meister, Lucius und Brünig in Höchst) zur Verfügung hatte, wandte ich nicht chlorsaures Kalium, sondern chlorsaures Natrium an.

100 gr. Naphtolgelb (Natriumsalz) werden in einer geräumigen Porzellanschale mit $1^1/_2$ L. Wasser angerührt und dann mit $1^1/_2$ L. concentrirter, roher Salzsäure versetzt; es scheidet sich dabei die freie Dinitro-α-naphtolsulfonsäure in so reichlicher Menge aus, dass die ganze Masse zu einem Brei von gelben Nadeln erstarrt: darauf werden in kleinen Portionen 100 gr. roh gepulvertes chlorsaures Natrium eingetragen. Die Säure löst sich nun allmälig wieder auf, während aus der dunkelgelben Flüssigkeit nach kurzer Zeit Chlor und sehr übelriechende Zersetzungsgase der Nitrogruppen entweichen.

Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas dabei, und es scheidet sich ein rothgelber Niederschlag ab;

zwei Chlorbestimmungen dieser durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Substanz lieferten 16,63 % Cl und 15,98 % Cl; wiesen also darauf hin, dass wahrscheinlich ein Gemisch von verschiedenen Produkten vorliegt.

Man lässt die Flüssigkeit so lange stehen bis die Gasentwickelung ganz beendet ist (ungefähr ½ bis 1 Tag), und dampft alsdann unter Kochen bis etwa zur Hälfte ein. Nach dem Erkalten wird der reichlich entstandene Niederschlag, dessen Farbe eine etwas hellere geworden ist, abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man erhält so das Natriumsalz der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

$$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\Cl\\SO_3H\end{cases}$$

Die freie Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure wird aus ihrem Bariumsalz und zwar auf folgende Weise dargestellt:

Man suspendirt das feste Salz in Wasser, erhitzt, versetzt mit Schwefelsäure, filtrirt das entstandene schwefelsaure Barium ab und dampft das Filtrat ein. Beim Erkalten scheidet sich die Säure als eine hellgelbe, klebrige Masse aus, welche leicht

in Wasser, schwerer in verdünntem Alkohol löslich ist und sich nicht in Aether und Chloroform löst. Beim langsam Auskrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol bildet die Säure kleine, hellgelbe glänzende Blättchen. Sie ist eine starke Säure, die mit Salzlösungen die betreffenden Salze liefert. Ich habe dieselbe bis jetzt nicht aschenfrei bekommen können, trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und sogar aus concentrirter Salzsäure.

Der Schmelzpunkt der aus Salzsäure umkrystallisirten Säure liegt bei 229° C. (uncorr.). Ein Versuch, die Säure aus dem Bleisalz durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff darzustellen, lieferte kein günstiges Resultat, da, wenn man die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eindampft, eine dunkel gefärbte Lösung entsteht, welche sich weder durch Kochen mit Knochenkohle, noch durch Salpetersäure entfärben lässt, und beim Eindampfen ein schwarzes Harz hinterlässt, aus dem eine krystallisirende Verbindung nicht erhalten werden kann.

Dichlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium.

Wie schon erwähnt, erhält man das rohe Natriumsalz bei der Einwirkung von chlorsaurem Natrium und Salzsäure auf dinitro-α-naphtolsulfonsaures Natrium. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und bildet dann eine

hellgelbe Verbindung, welche in kaltem Wasser nur wenig löslich ist.

Aus heissem Wasser krystallisirt es in baumartig verwachsenen Kryställchen, aus verdünntem Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen. In Aether ist es unlöslich. Es enthält, wie die übrigen Salzen der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure, kein Krystallwasser.

Natriumbestimmung:

Durch Abglühen mit Schwefelsäure.

0,1642 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0340 gr. Na_2SO_4 = 0,0109 gr. Na = 6,69 % Na.

Chlorbestimmung:

Durch Glühen mit Soda und Salpeter.

0,6257 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,5448 gr. AgCl = 0,1348 gr. Cl = 21,54 % Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\Cl\\SO_3Na\end{cases}$:	Gefunden: I	II
Na =	6,99 %	6,69 %	—
Cl =	21,58 %	—	21,54 %.

Dichlor-α-naphtochinonsulfonsaures Calcium.

Man erhält dieses Calciumsalz durch Fällen einer heissen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalciumlösung. Das Salz bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches schwer löslich in kaltem, etwas mehr löslich in heissem Wasser ist. Man reinigt es durch Auswaschen mit kaltem Wasser.

Dichlor-α-naphtochinonsulfonsaures Barium.

Man erhält das Bariumsalz durch Fällen einer heissen Lösung des Natriumsalzes mit heisser Chlorbariumlösung als ein gelbes krystallinisches Pulver, welches man, da es in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, durch Auswaschen reinigt. Auch im heissen Wasser löst es sich nur wenig.

Bariumbestimmung:

Durch Suspendiren in heissem Wasser und Zersetzen mit Schwefelsäure.

0,3363 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1043 gr. $BaSO_4$ = 0,0613 gr. Ba = 18,23 % Ba.

Chlorbestimmung:

Durch Glühen mit Soda und Salpeter.

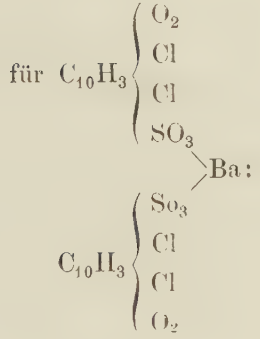
0,2038 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1509 gr. AgCl = 0,0373 gr. Cl = 18,30 % Cl.

Schwefelbestimmung:

Durch Glühen mit Soda und Salpeter.

0,2038 gr. Substanz, bei 100 ° C. getrocknet, gaben 0,1313 gr. $BaSO_4$ = 0,0180 gr. S = 8,83 % S.

Berechnet für



Gefunden:

		I	II
Ba	= 18,29 %	18,23 %	—
Cl	= 18,95 %	—	18,30 %
S	= 8,54 %	—	8,83 %.

Dichlor-α-naphtochinonsulfonsaures Silber.

Um das Silbersalz der Säure darzustellen, fällt man zuerst die vielleicht noch vorhandenen Spuren von Chlormetallen aus der Lösung des Natriumsalzes vorsichtig mit salpetersaurem Silber,

filtrirt ab, und fällt dann aus dem Filtrat das Silbersalz durch reichlichen Zusatz von Silbernitrat. Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es leichter löslich ist, gereinigt werden. Im reinen Zustand ist es ein gelbes krystallinisches Pulver.

Silberbestimmung:

Durch Glühen mit Salpetersäure und Salzsäure.

0,2239 gr. Substanz, bei 105 ° C. getrocknet, gaben 0,0779 gr. AgCl = 0,0585 gr. Ag = 26,14 % Ag.

Elementaranalyse I:

Mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale:

0,2049 gr. Substanz, bei 105 ° C. getrocknet, gaben 0,2221 gr. CO_2 = 0,0606 gr. C = 29,57 % C. und 0,0167 gr. H_2O = 0,0018 gr. H = 0,87 % H.

Elementaranalyse II:

Mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,1908 gr. Substanz, bei 105 ° C. getrocknet, gaben 0,2063 gr. CO_2 = 0,0563 gr. C = 29,50 % C. und 0,0217 gr H_2O = 0,0024 gr H = 1,25 % H.

	Berechnet	Gefunden:		
für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\Cl\\SO_3Ag\end{cases}$:		I	II	III
Ag	26,08 %	26,17 %	—	—
C	28,98 %	—	29,57 %	29,50 %
H	0,72 %	—	0,87 %	1,25 %.

Dichlor-α-naphtochinonsulfonsaures Blei.

Das Bleisalz wurde aus dem Natriumsalz als gelbes, schwerlösliches, krystallinisches Pulver durch Fällen der Lösung mit essigsaurem Blei dargestellt, und durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt. Auch in warmem Wasser ist es schwer löslich, obschon etwas leichter wie im kalten.

Bleibestimmung:

Durch Zersetzen in der heissen Flüssigkeit mit Schwefelsäure.

0,2058 gr. Substanz, bei 110° C. getrocknet, gaben 0,0742 gr. $PbSO_4$ = 0,0507 gr. Pb = 24,64 % Pb.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{10}H_3 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ Cl \\ Cl \\ SO_3 \end{array} \right. \Big\rangle Pb:$	
$C_{10}H_3 \left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ Cl \\ Cl \\ O_2 \end{array} \right.$	
Pb 25,27 %	24,64 %.

Doppelsalz von dichlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Natrium mit saurem schwefelsaurem Kalium.

Wie mehrere von den von mir dargestellten Sulfonsäuren hat auch die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure eine Neigung Doppelsalze zu bilden. So krystallisirt beim Zersetzen der heissen wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit saurem schwefelsaurem Kalium ein schönes Doppelsalz in gelben Nadeln aus. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, verliert aber beim Aufbewahren viel von seinem schönen Aussehen.

Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Schwefelsäure auf α-Naphtol.

Es war von Interesse zu erfahren, ob nicht die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure direkt aus α-Naphtol durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Schwefelsäure darzustellen ist. Deshalb trug ich chlorsaures Kalium in ein Gemisch von α-Naphtol und Schwefelsäure ein, wobei jedoch eine Abscheidung von einer Naphtochinonsulfonsäure nicht beobachtet wurde.

Ich verfuhr daher für einen weiteren Versuch in folgender Weise: 1 Theil α-Naphtol wurde langsam in 5 Theile rauchende Schwefelsäure eingetragen und diese Lösung vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wurde die Masse in mit Eis gekühltes Wasser allmählig eingetragen und in der Kälte mit kohlensaurem Calcium neutralisirt. Nachdem der Niederschlag von schwefelsaurem Calcium ist, befinden sich in der Flüssigkeit dann wesentlich die Calciumsalze der gebildeten Di- und Tri-sulfonsäure des α-Naphtol's.

Die Flüssigkeit wurde darauf mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure versetzt und 1 Theil chlorsaures Kalium zugesetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein gelber Körper ab; die Flüssigkeit wurde zur Hälfte eingedampft und der Niederschlag abfiltrirt.

Das Produkt hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie das dichlor-α-naphtochinonsulfonsaure Natrium, auch mit Anilin und verdünnter Kalilauge liefert es ähnliche rothgefärbte Verbindungen; die Farbe aber ist entschieden viel dunkler.

Das Bariumsalz wurde als schwerlösliches, gelbes Pulver erhalten.

0,2333 gr. derselben gaben beim Abglühen mit H_2SO_4 0,1300 gr. $BaSO_4$ = 0,0764 gr Ba = 32,74 % Ba, während sich für das dichlor-α-naphtochinonsulfonsaure Barium nur ein Gehalt von 18,29 % Ba berechnet.

Es sind also wahrscheinlich höher sulfonirte Naphtochinone entstanden (für chlornaphtochinontrisulfonsaures Barium berechnet sich 32,36 % Ba), welche von mir nicht näher untersucht sind.

Oxydationsversuche mit der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

Die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Von Chromsäure in Eisessiglösung wird das dichlor-α-naphtochinonsulfonsaure Natrium nur sehr langsam angegriffen, es ist stundenlanges Kochen nöthig, um nur eine kleine Menge des Salzes zu lösen. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten alkalisch gemacht, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und dann mit Aether ausgeschüttelt: in dem Aether hatte sich jedoch Nichts gelöst.

Mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung bekam ich ebenfalls kein in Aether lösliches Produkt.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,1) im Rohr längere Zeit auf 200° C. erhielt ich aus dem Natriumsalz nur ein einziges Mal durch Ausschütteln mit Aether blassgelbe, warzenförmig gruppirte Nädelchen, die den Schmelzpunkt 108° C. (uncorr.) zeigten. Nach dem Sublimiren lag der

Schmelzpunkt bei 80° C. (uncorr.). Als ich den Versuch mit einer grösseren Menge wiederholte, gelang es mir jedoch nicht, das Produkt wiederzugewinnen.

Auch beim Kochen mit mässig concentrirter Salpetersäure wird das Natriumsalz nicht oxydirt. Es löst sich zwar, krystallisirt beim Erkalten jedoch wieder unverändert aus.

Ich stellte deshalb diese Oxydationsversuche ein, weil ich gefunden hatte, dass die Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure sich leichter mittelst Salpetersäure oxydiren lässt.

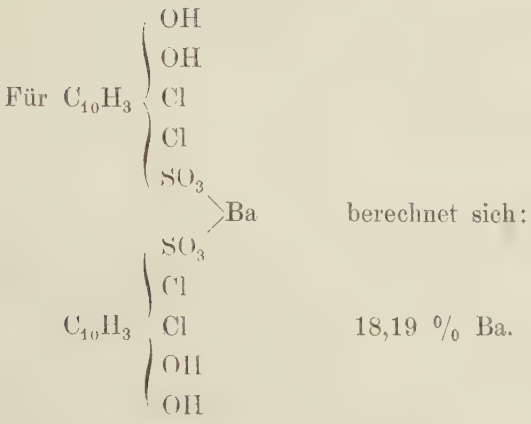
Reduktion der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

Wenn man das Natriumsalz der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure mit Zink und Salzsäure kocht, wird die Lösung bald dunkelviolet, bei weiterem Erhitzen jedoch wieder farblos. Da aus der Lösung Nichts auskrystallisirte, versetzte ich die violette Flüssigkeit mit Chlorbarium und erhielt so das Bariumsalz als ein schwer lösliches, blassrothes Pulver.

Bariumbestimmung:

Durch Abglühen mit Schwefelsäure.

0,2185 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0670 gr. $BaSO_4$ = 0,0394 gr. Ba = 18,03 % Ba.



berechnet sich:

18,19 % Ba.

Für das dichlor-α-naphtochinonsulfonsaure Barium berechnet sich jedoch 18,29 % Ba. Da die Differenz so klein ist, ist es durch die Analyse wohl nicht festzustellen, ob wirklich ein Bariumsalz der Dichlorhydro-α-naphtochinonsulfonsäure vorliegt.

Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

Wenn man ein Salz der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure mit verdünnter Natron- oder Kalilauge versetzt, nimmt die Masse sogleich eine dunkelrothe Färbung an und kocht man die Flüssigkeit einige Zeit, dann erhält man eine fast undurchsichtige Lösung; wenn man dann abfiltrirt und die heisse Lösung stehen lässt, so krystallisirt beim Erkalten eine rothe Verbindung aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, rubinrothen Kryställchen erhalten wird. Es ist dies das Natriumsalz der Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

Auch das zweite Chloratom der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure mit verdünnter Kalilauge durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, gelingt nicht; eine Erscheinung, welche übereinstimmt mit den Erfahrungen, welche auch mit dem Dichlor-α-naphtochinon gemacht worden ist.

Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

$$C_{10}H_3\begin{cases} O_2 \\ Cl \\ OH \\ SO_3H. \end{cases}$$

Die freie Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure wurde aus dem Bariumsalz (s. u.) durch Zersetzen mit Schwefelsäure, Abfiltriren des Niederschlag's und Eindampfen der Lösung erhalten. Trotz Auswaschen mit concentrirter kalter Salzsäure, worin die Säure nicht löslich ist, konnte die Säure doch nicht aschenfrei erhalten werden. Sie bildet eine gelbe Verbindung, ist leicht in Wasser löslich mit rother Farbe, unlöslich in Aether und nur in verdünntem Alkohol etwas löslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 211° C. (uncorr.).

Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine dunkelrothe Färbung.

Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium.

Das Natriumsalz wurde erhalten durch Kochen von dichlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Natrium mit verdünnter Natronlauge. Die Lösung wurde etwas eingedampft, worauf beim Erkalten sich eine Kruste von schönen, dunkelrothen, glänzenden Krystallen absetzte. Es wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Leicht löslich ist es in Wasser, woraus es mit zwei Molekülen Krystallwasser kry-

stallisirt: In verdünntem Alkohol ist es nur wenig löslich, in Aether gar nicht.

Natriumbestimmung:

Durch Abglühen mit Schwefelsäure.

0,1819 gr. Substanz, bei 115° C. getrocknet, gaben 0,0776 gr. Na_2SO_4 = 0,0251 gr. Na = 13,79 % Na.

Chlorbestimmung I:

Durch Glühen mit Soda und Salpeter.

0,3288 gr. Substanz, bei 115° C. getrocknet, gaben 0,1338 gr. AgCl = 0,0331 gr. Cl = 10,07 % Cl.

Chlorbestimmung II:

Durch Glühen mit Soda und Salpeter.

0,6621 gr. Substanz, bei 115° C. getrocknet, gaben 0,2703 gr. AgCl = 0,0669 gr. Cl = 10,10 % Cl.

Schwefelbestimmung:

Durch Glühen mit Soda und Salpeter.

0,3288 gr. Substanz, bei 115° C. getrocknet, gaben 0,2311 gr. $BaSO_4$ = 0,0317 gr. S = 9,64 % S.

	Berechnet für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\ONa\\SO_3Na\end{cases}$:	Gefunden:		
		I	II	III
Na	13,83 %	13,79 %	—	—
Cl	10,67 %	—	10,07 %	10,10 %
S	9,62 %	—	9,64 %	—

Krystallwasserbestimmung:

2,0549 gr. Substanz verloren durch Trocknen bei 120 ° C. 0,2012 gr. H_2O = 9,79 % H_2O.

	Berechnet	Gefunden:
für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\ONa\\SO_3Na\end{cases} + 2H_2O$:		
H_2O	9,77 %	9,79 %.

Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Barium.

Das Bariumsalz wurde aus dem Natriumsalz durch Fällen der heissen Lösung mit Chlorbariumlösung dargestellt. Es ist ein dunkelrothes, in kaltem Wasser schwerlösliches, krystallinisches Pulver, welches mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisirt, die erst bei 145 ° C. entweichen. In heissem Wasser ist es leichter löslich und wird aus dieser Lösung beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln krystallisirt erhalten.

Bariumbestimmung I:

Durch Abglühen mit Schwefelsäure.

0,2912 gr. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,1470 gr. $BaSO_4$ = 0,0864 gr. Ba = 29,67 % Ba.

Bariumbestimmung II:

Durch Abglühen mit Schwefelsäure.

0,2774 gr. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,1400 gr. $BaSO_4$ = 0,0823 gr. Ba = 29,67 % Ba.

Bariumbestimmung III:

Durch Digeriren auf dem Wasserbad mit Schwefelsäure.

0,2276 gr. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,1146 gr. $BaSO_4$ = 0,0674 gr. Ba = 29,61 % Ba.

Krystallwasserbestimmung:

0,3181 gr. Substanz (lufttrocken) verloren bei längerem Erhitzen auf 145° C. 0,0221 gr. H_2O = 6,95 % H_2O.

Nach dem Trocknen wurden einige Tropfen Wasser hinzugesetzt, und die Substanz an der Luft getrocknet, wonach das Gewicht wieder 0,3184 gr. betrug.

	Berechnet	Gefunden:			
für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O\\SO_3\end{cases}\rangle Ba + 2H_2O$:		I	II	III	IV.
Ba	29,81 %	29,67 %	29,67 %	29,61 %	—
H_2O	7,83 %	—	—	—	6,95 %.

Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Silber.

Versetzt man die concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit salpetersaurer Silberlösung, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag. Beim Kochen der Flüssigkeit verwandelt sich dieser in ein krystallinisches, rothes, schwerlösliches Pulver und kann dann leicht abfiltrirt werden. Es ist nur wenig löslich in heissem Wasser. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches jedoch erst bei höherer Temperatur entweicht.

Silberbestimmung I:

Durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure.

0,2538 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1400 gr AgCl = 0,1054 gr. Ag = 41,53 % Ag.

Silberbestimmung II:

Durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure.

0,1963 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1083 gr. AgCl = 0,0815 gr. Ag = 51,52 % Ag.

Krystallwasserbestimmung:

Durch Erhitzen bis 170° C. verloren

0,5176 gr. Substanz 0,0116 gr. H_2O = 2,24 % H_2O.

Höher konnte nicht erhitzt werden, da sich dann die Substanz zersetzt.

Berechnet Gefunden:

für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\OAg\\SO_3Ag\end{cases} + H_2O$:

		I	II	III
Ag	41,49 %	41,53 %	41,52 %	—
H_2O	3,45 %	—	—	2,24 %.

Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Blei.

Das Bleisalz wird erhalten aus der Natriumsalzlösung durch Fällen mit essigsaurem Blei. Es ist ein dunkelrothes, in kaltem, sowie auch in heissem Wasser schwerlösliches, krystallinisches Pulver.

Bleibestimmung I:

Durch Zersetzen mit Schwefelsäure.

0,2615 gr. Substanz, bei 100 ° C. getrocknet, gaben 0,1663 gr. $PbSO_4$ = 0,1136 gr. Pb = 43,43 % Pb.

Bleibestimmung II:

Durch Zersetzen mit Schwefelsäure.

0,3166 gr. Substanz, bei 100 ° C. getrocknet, gaben 0,2019 gr. $PbSO_4$ = 0,1378 gr. Pb = 43,54 % Pb.

Für $C_{10}H_3\begin{cases} O_2 \\ Cl \\ O \\ SO_3 \end{cases}>Pb$ berechnet

sich aber 41,95 % Pb, so dass wahrscheinlich noch theilweise basisches Salz entstanden ist.

Die Oxydation der Oxychlor-α-naphtochinonsäure wird, übersichtshalber, erst weiter unten bei dem Schmelzen der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure mit Aetzkali besprochen.

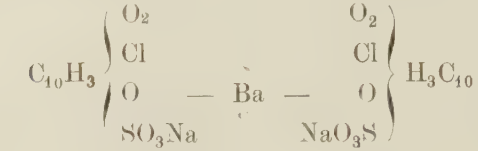
Reduktion der Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

Wenn man die Lösung des oxychlor-α-naphtochinonsauren Natriums mit Zinkstaub und Kalilauge erhitzt, so entfärbt sich die rothe Lösung, allein beim Stehen an der Luft oder schneller beim Schütteln mit Luft färbt sich die Flüssigkeit wieder roth. Offenbar entsteht zuerst ein farbloses Reduktionsprodukt, welches sich jedoch so leicht wieder oxydirt, dass es nicht näher untersucht werden konnte.

Einwirkung von kohlensaurem Barium auf dichlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium.

Durch Einwirkung von kohlensaurem Barium auf dichlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium hoffte

ich ein gemischtes Barium-Natriumsalz von der Zusammensetzung:



zu erhalten. Ich kochte deshalb die Lösung des Natriumsalzes mit kohlensaurem Barium, wobei sich die Flüssigkeit dunkelroth färbte, filtrirte den Ueberschuss von kohlensaurem Barium ab, und liess auskrystallisiren. Es schied sich eine rothe Verbindung aus, die ich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigte.

Bariumbestimmung:

Auf nassem Wege durch Digeriren mit Schwefelsäure.

0,1893 gr. Substanz, bei 100 ° C. getrocknet, gaben 0,0956 gr. $BaSO_4$ = 0,0562 gr. Ba = 29,69 % Ba.

Die entstandene Verbindung ist also nichts Anderes als das oxychlor-α-naphtochinonsulfonsaure Barium mit 2 Molekülen Krystallwasser, wofür sich 29,81 % Ba berechnet.

Das gemischte Barium - Natriumsalz würde 18,12 % Ba verlangen.

Einwirkung von Phenolkalium auf die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

Versetzt man eine heisse, wässerige Lösung von 15 gr. dichlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Natrium mit einer heissen Lösung von 5 gr. Aetzkali und einem grossen Ueberschuss von Phenol, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von zarten, dunkelgelben Nädelchen. Zur Reinigung säuert man das Produkt mit verdünnter Salzsäure an, saugt die Flüssigkeit mit der Luftpumpe ab und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. Man erhält so die Verbindung in kleinen, zarten, orangegelben Nädelchen.

Diese Verbindung ist das Natriumsalz von einer Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure, dadurch entstanden, dass das bewegliche Chloratom in dem dichlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Natrium durch den Rest OC_6H_5 ersetzt ist, etwa nach folgendem Schema:

$$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\Cl\\SO_3Na\end{cases} + KOC_6H_5 = C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\OC_6H_5\\SO_3Na\end{cases} + KCl.$$

Die krystallisirende Verbindung ist wahrscheinlich eine Molekülarverbindung von 1 Molekül Natriumsalz mit 1 Molekül Phenol.

Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

Aus der Natriumsalzlösung der Säure wird mit Chlorbariumlösung das schwerlösliche Bariumsalz gefällt. Suspendirt man dasselbe in Wasser und zersetzt es in gelinder Wärme mit Schwefelsäure, so erhält man nach dem Abfiltriren des entstandenen Niederschlags von schwefelsaurem Barium eine gelb gefärbte Lösung, aus der sich, wenn man sie eindampft und erkalten lässt, die freie Säure als siropartige Masse ausscheidet. Beim Trocknen mit Filtrirpapier erhält man dieselbe als zähe, orangegelbe Substanz, welche nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden konnte. In Wasser ist die Säure leicht löslich, in Aether unlöslich. Bei 121 °C. (uncorr.) schmilzt die Verbindung unter Zersetzung, wobei der Geruch von Phenol deutlich wahrnehmbar ist.

Die Zusammensetzung der Säure möchte, nach der der Salze zu schliessen, folgende sein:

$$C_{10}H_3\begin{cases} O_2 \\ Cl \\ OC_6H_5 \\ SO_3H \end{cases} + C_6H_5OH.$$

Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium.

Die Darstellung des Natriumsalzes ist oben bereits angegeben. Es ist eine in orangegelben Nädelchen krystallisirende Verbindung, welche sich nach dem Trocknen schlecht pulverisiren lässt. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether. Das Natriumsalz, wie die anderen Salze, enthält kein Krystallwasser, aber krystallisirt mit Phenol, wahrscheinlich mit 1 Molekül.

Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Barium.

Wenn man die heisse Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbariumlösung versetzt, bekommt man sofort einen dicken Niederschlag von gelber Farbe, welcher mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann, da er hierin schwer löslich ist. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet es mikroskopische, zarte Nädelchen.

Es ist eine Verbindung von 1 Molekül Bariumsalz mit 2 Molekülen Phenol.

Bariumbestimmung:

Durch Abglühen mit Schwefelsäure.

0,2389 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0527 gr. $BaSO_4$ = 0,0309 gr. Ba = 12,94 % Ba.

Berechnet Gefunden:

für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\OC_6H_5\\SO_3\end{cases}\rangle Ba + 2C_6H_5OH$:

$C_{10}H_3\begin{cases}SO_3\\OC_6H_5\\Cl\\O_2\end{cases}$

Ba 13,02 % 12,94 %.

Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Silber.

Durch Versetzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung, bekommt man einen gelben, schwerlöslichen Niederschlag, welcher der Bariumverbindung sehr ähnlich sieht. In heissem Wasser ist es leichter löslich, und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopischen, zarten Nädelchen aus. Es ist eine Verbindung von 1 Molekül Silbersalz mit 1 Molekül Phenol.

Silberbestimmung I:

Durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure.

0,2340 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0570 gr. AgCl = 0,0429 gr. Ag = 18,33 % Ag.

Silberbestimmung II:

Durch Lösen in Salpetersäure und Zersetzen mit Salzsäure.

0,3248 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0800 gr. AgCl = 0,0602 gr. Ag = 18,53 % Ag.

	Berechnet	Gefunden:	
für $C_{10}H_3 \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ OC_6H_5 \\ SO_3Ag \end{cases} + C_6H_5OH$:		I	II
Ag	19,09 %	18,33	18,53 %

Eine Verbindung mit 2 Molekülen Phenol würde 16,37 % Ag. enthalten.

Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Blei.

Mit essigsaurer Bleilösung giebt die Lösung der Natriumverbindung eine orange-gelbe, aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Fällung, die ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist.

Bleibestimmung:

Auf nassem Wege durch Zersetzen mit Schwefelsäure.

0,1930 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0824 gr. $PbSO_4$ = 0,0563 gr. Pb = 29,17 % Pb.

Für eine Verbindung von 1 Molekül Bleisalz, 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül essigsaurem Blei:

$$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\OC_6H_5\\SO_3\end{cases}\!\!>Pb + 2C_6H_5OH + Pb(OOC.CH_3)_2:$$

$$C_{10}H_3\begin{cases}SO_3\\OC_6H_5\\Cl\\O_2\end{cases}$$

berechnet sich ein Gehalt von 28,61 % Pb.

Auch mit anderen Phenolen liefert die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure ähnliche Verbindungen wie mit gewöhnlichem Phenol. So giebt die heisse Lösung des Natriumsalzes mit Kalilauge und einem Ueberschuss von β-Naphtol eine braune Fällung, welche durch Ansäuern und Auswaschen gereinigt werden kann. Die Verbindung krystallisirt nicht so gut wie die Phenolverbindung und ist leichter zersetzlich.

Die Lösung giebt mit Chlorbarium einen schwerlöslichen Niederschlag, welcher sich beim Trocknen über 100° C. leicht zersetzt.

Einwirkung von Anilin auf die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

Fügt man zu einer heissen Lösung von dichlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Natrium Anilin, und zwar soviel, dass auf 1 Molekül des Natriumsalzes 1 Molekül Anilin kommt, so behält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche bald zu einer krystallinischen, rothen Masse erstarrt. Man muss bei dem Zufügen von Anilin heissig umrühren, da sonst ein Theil des Anilins nicht an der Reaktion theilnimmt. Man säuert die Masse darauf mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure an, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht zur Entfernung des etwa noch vorhandenen salzsauren Anilins mit wenig Wasser und Alkohol aus.

Man erhält so das Natriumsalz der Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsäure. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\Cl\\SO_3Na\end{cases} + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\NH.C_6H_5\\SO_3Na\end{cases} + HCl$$

Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

$$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\NH.C_6H_5\\SO_3H\end{cases}$$

Um die Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsäure zu erhalten, versetzt man die heisse, wässrige Lösung des Natriumsalzes mit einer Chlorbariumlösung. Man erhält dann das schwerlösliche Bariumsalz als rothen Niederschlag, welcher abfiltrirt wird. Suspendirt man nun das Bariumsalz in Wasser, und versetzt die heisse Flüssigkeit mit Schwefelsäure, so hat man nach dem Abfiltriren des entstandenen schwefelsauren Bariums in der Lösung die freie Säure. Ich stellte die Lösung zur Krystallisation über Schwefelsäure und erhielt auch bald in der Flüssigkeit dunkelrothe Blättchen. Dieselben wurden abfiltrirt und getrocknet, wobei sie in eine fast schwarze Masse übergingen. Die so erhaltene Säure löst sich leicht mit dunkelrother Farbe in Wasser, wie auch in verdünntem Alkohol, ist aber unlöslich in Aether.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190 ° C. (uncorr.) Die wässrige Lösung giebt mit Alkalien eine dunkelviolette Färbung, die jedoch bei längerem Stehen verschwindet und wieder in roth übergeht. Wahrscheinlich wird dabei die Base wieder abgespalten. Die Säure, wie auch die löslichen Salze, färben Seide und Wolle schön roth und lassen sich mit Wasser nicht wieder auswaschen. Gegen Säuren ist die

Farbe beständig, mit Alkalien giebt sie die oben erwähnte unbeständige violette Farbe, wobei der Farbstoff sich grösstentheils in Wasser löst.

Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium.

Wie oben schon erwähnt, entsteht dieses Salz beim Vermischen einer Lösung von dichlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Natrium mit Anilin. Die Masse wird dann angesäuert, vom Niederschlag abgesogen und dieser mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Es ist ein schön hellroth gefärbtes, krystallinisches Pulver, ziemlich löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, nur wenig löslich in verdünntem Alkohol und unlöslich in Aether. Seide und Wolle werden von der heissen, sauren Lösung intensiv roth gefärbt. Die wässrige Lösung des Salzes giebt, wie auch die Lösung der anderen Salze, mit Alkalien eine unbeständige, prachtvoll dunkelviolette Färbung.

Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsaures Barium.

Die Bariumverbindung wird aus der heissen, wässrigen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Chlorbariumlösung als ein schön carminroth gefärbter, krystallinischer Niederschlag gefällt. Dieser ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser und daher durch Auswaschen mit kaltem Wasser zu reinigen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Bariumbestimmung I:

Auf nassem Wege durch Zersetzen mit Schwefelsäure.

0,1785 gr. Substanz bei 100 ° C. getrocknet, gaben 0,0466 gr. $BaSO_4$ = 0,0274 gr. Ba = 15,35 % Ba.

Bariumbestimmung II:

Durch Zersetzen mit Schwefelsäure.

0,2049 gr. Substanz, bei 100 ° C. getrocknet, gaben 0,0536 gr. $BaSO_4$ = 0,0315 gr. Ba = 15,37 % Ba.

Chlorbestimmung:

Durch Glühen mit Soda und Salpeter.

0,1700 gr. Substanz, bei 100 ° C. getrocknet, gaben 0,0568 gr. AgCl = 0,0140 gr. Cl = 8,23 % Cl.

Berechnet Gefunden:

für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\NH.C_6H_5\\SO_3\end{cases}\rangle Ba$:

$C_{10}H_3\begin{cases}SO_3\\NH.C_6H_5\\Cl\\O_2\end{cases}$

		I	II	III
Ba	15,89 %	15,35 %	15,37 %	—
Cl	8,24 %	—	—	8,23 %.

Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsaures Silber.

Die Lösung der Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsäure, wie sie erhalten wird durch Zersetzen des Bariumsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure, giebt mit Silbernitratlösung direkt eine wunderschön hellrothe krystallinische Fällung. Der Niederschlag wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser, worin er wenig löslich ist, oder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die so erhaltene Verbindung ist, nach den Analysen zu urtheilen, ein Doppelsalz von 1 Molekül anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Silber und 1 Molekühl schwefelsaurem Silber. Durch die überschüssige Schwefelsäure wird das salpetersaure Silber in Salpetersäure und schwefelsaures Silber umgesetzt, welches mit dem anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsauren Silber ein Doppelsalz bildet. Ein Beweis für die Anwesenheit des schwefelsauren Silbers ist, dass die salpetersaure Lösung mit Chlorbariumlösung einen Niederschlag von schwefelsaurem Barium bildet. Es enthält kein Krystallwasser.

Silberbestimmung:

Durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure.

0,2191 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1196 gr. AgCl = 0,0900 gr. Ag. = 41,08 % Ag.

Elementaranalyse:

Mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,2288 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,2079 gr. CO_2 = 0,0567 gr. C = 24,78 % C. und 0,0420 gr. H_2O = 0,0046 gr. H = 2,01 % H.

	Berechnet	Gefunden:	
		I	II
für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\NH.C_6H_5\\SO_3Ag\end{cases} + Ag_2SO_4$:			
Ag	41,40 %	41,08 %	—
C	24,54 %	—	24,78 %
H	1,15 %	—	2,01 %.

Ich versuchte an Stelle des Anilins andere Basen in die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure einzuführen, und erhielt so auch wirklich eine Reihe von verschiedenen Farbstoffen. Dargestellt wurden Verbindungen mit para-Toluidin, ortho-Toluidin, Xylidin und Aethylanilin. Zur Darstellung verfährt man wie bei der Reaktion mit Anilin: die heisse Lösung des dichlor-α-naphtochinonsulfonsauren Natriums wird mit der berechneten Menge der Base vermischt, (1 Molekül der Base auf 1 Molekül des Salzes), worauf sich bald der Farbstoff abscheidet.

Es werden so natürlich die Natriumsalzen erhalten, welche zur Reinigung mit kaltem Wasser auszuwaschen sind, nachdem sie vorher angesäuert waren. Sie sind alle verhältnissmässig schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und sind gegen Säuren beständig, doch färben sie sich auf Zusatz von Alkalien vorübergehend dunkelviolett, wobei wahrscheinlich die Base wieder abgespalten wird. Die Farben sind folgende:

Die para-Toluidoverbindung ist hellroth gefärbt und färbt Seide roth mit einem Stich ins Violette.

Die ortho-Toluidoverbindung ist carminroth, färbt Seide hellroth.

Die Xylidoverbindung ist ziegelroth gefärbt und färbt Seide roth.

Die Aethylanilidoverbindung ist hellviolett gefärbt und färbt Seide ebenso.

Die Nüancen der rothen Farben sind ziemlich verschieden.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure.

1 Theil entwässertes oxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium wurde mit 3 Theilen Acetylchlorid im Rohr eingeschmolzen. Sofort färbte sich die Masse hellgelb. Das Rohr wurde nun circa 8 Stunden im Dampfbad erhitzt. Der Inhalt hatte sich nach dem Erkalten in eine compacte, hellgelbe Masse umgewandelt. Das Rohr wurde vorsichtig mit Wasser ausgespült, wobei eine heftige Reaktion durch die Einwirkung des Wassers auf noch unverändertes Acetylchlorid eintrat. Die gelbe Substanz löst sich mit schöner, rother Farbe leicht in Wasser auf. Beim Erkalten krystallisiren aus der eingedampften Lösung kleine, gelbe Nadeln. Die so erhaltene Verbindung ist das acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaure Natrium, welches nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\ONa\\SO_3Na\end{cases} + CH_3.COCl = C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O.OC.CH_3\\SO_3Na\end{cases} + NaCl$$

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium.

Das Natriumsalz, auf die oben beschriebene Weise dargestellt, ist eine in hellgelben, krystallwasserfreien Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich in Wasser mit hellrother Färbung löst. Gegen verdünnte Säuren ist sie beständig, mit Alkalien gekocht färbt sich die Lösung dunkelroth, unter Bildung von Salzen der Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure und Essigsäure.

Natriumbestimmung I:

Durch Abglühen mit Schwefelsäure.

0,5093 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1146 gr. Na_2SO_4 = 0,0371 gr. Na = 7,28 % Na.

Natriumbestimmung II:

Durch Abglühen mit Schwefelsäure.

0,1953 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0405 gr. Na_2SO_4 = 0,0131 gr. Na = 6,71 % Na.

Berechnet für $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O.OC.CH_3\\SO_3Na\end{cases}$:	Gefunden:	
	I	II
Na 6,52 %	7,28 %	6,71 %.

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Barium.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Chlorbariumlösung eine hellrothe amorphe Fällung. Erhitzt man die Flüssigkeit, so verändert sich die Farbe des Niederschlages von hellroth in dunkelbraun. Dieselbe Farbenveränderung findet auch statt beim Abfiltriren und Trocknen der Verbindung.

In trocknem Zustand erhält man die Verbindung in Form von dunkelbraunen, mikroskopischen Nädelchen, welche sich nur schwierig im kalten, leichter in heissem Wasser lösen und kein Krystallwasser enthalten.

Bariumbestimmung I:

Durch Zersetzen der Lösung mit Schwefelsäure.

0,2678 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1347 gr. $BaSO_4$ = 0,0792 gr. Ba = 29,57 % Ba.

Bariumbestimmung II:

Durch Zersetzen der Lösung mit Schwefelsäure.

0,2607 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1321 gr. $BaSO_4$ = 0,0777 gr. Ba = 29,80 % Ba.

Für ein Doppelsalz von 1 Molekül acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Barium mit 1 Molekül Chlorbarium:

$$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O.OC.CH_3\\SO_3\end{cases}\!\!>Ba + BaCl_2$$

$$C_{10}H_3\begin{cases}SO_3\\O.OC.CH_3\\Cl\\O_2\end{cases}$$

berechnet sich 27,29 % Ba.

Wahrscheinlich ist diese Verbindung mit einem Ueberschuss von Chlorbarium gemengt.

Für ein Doppelsalz mit 2 Molekülen Chlorbarium berechnet sich 33,91 % Ba; für ein solches mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Chlorbarium 30,91 % Ba.

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Silber.

Mit Silbernitratlösung giebt die Lösung des Natriumsalzes eine dunkelrothe Fällung, welche sonst im Aussehen der Bariumverbindung sehr ähnlich sieht und aus mikroskopischen, seideglänzenden Nädelchen besteht. Im kalten Wasser ist es leichter löslich als die Bariumverbindung.

Silberbestimmung:

Durch Fällen der heissen Lösung mit Salzsäure.

0,2398 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1340 gr. AgCl = 0,1008 gr. Ag = 42,08 % Ag.

Es entspricht dieses einem Doppelsalz von 1 Molekül acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Silber mit 2 Molekülen salpetersaurem Silber:

$$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O.OC.CH_3\\SO_3Ag\end{cases} + 2AgNO_3,$$

für welches sich ein Gehalt von 41,67 % Ag berechnet.

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Blei.

Dasselbe wurde durch Fällen der Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von essigsaurem Blei erhalten. Es ist ein in Wasser schwerlösliches, dunkelrothes Pulver, das aus mikroskopischen seideglänzenden Nädelchen besteht.

Bleibestimmung:

Durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure.

0,2426 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1466 gr. $PbSO_4$ = 0,1001 gr. Pb = 41,26 % Pb.

Für ein Doppelsalz von 1 Molekül acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaurem Blei mit 2 Molekülen essigsaurem Blei:

$$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O.OC.CH_3\\SO_3\end{cases}\!\!>Pb + 2Pb(OOC.CH_3)_2$$
$$C_{10}H_3\begin{cases}SO_3\\O.OC.CH_3\\Cl\\O_2\end{cases}$$

berechnet sich 40,96 % Pb.

Destillation der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure mit Kalk.

Um die Abspaltung der Sulfongruppe zu erzielen, wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch I. 15 gr. dichlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium wurden mit 2½ gr. Kalk innig gemischt und die Mischung in einer geräumigen Retorte erhitzt. Es gingen nur Spuren von Flüssigkeit über, während die ganze Menge verkohlte.

Versuch II. Dieselbe Mischung wurde in einem Verbrennungsrohr allmälig erhitzt. Es ging jedoch nichts über.

Versuch III. 5 Th. Bariumsalz wurde mit 2 Th. Bariumhydroxyd innig gemischt, wobei sich die Masse schon roth färbte. In einer Retorte erhitzt, verkohlte die Masse vollständig, ohne dass ein Destillat oder Sublimat erhaltsn werden konnte.

Es scheint also, dass die Abspaltung der Sulfongruppe unter diesen Umständen nicht möglich ist.

Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure und überhitzter Wasserdampf.

Um zu versuchen, ob die Abspaltung der Sulfongruppe nicht mittelst überhitztem Wasserdampf möglich war, wurden 10 gr. Natriumsalz in einer Retorte mit Schwefelsäure versetzt, diese im Oelbad auf 200 ° C. erhitzt und dann überhitzter Wasserdampf durchgeleitet, wobei die Dämpfe in einen Kühler condensirt wurden. Sofort entwickelten sich in grosser Menge Salzsäure und schweflige Säure, die Masse in der Retorte wurde braunschwarz, es ging jedoch nur eine hellgelbe, stark nach schwefliger Säure riechende wässrige Flüssigkeit über, während die Abscheidung eines festen Körpers, wie dieselbe wahrgenommen werden sollte, wenn sich Dichlornaphtochinon gebildet hätte, nicht stattfand.

Ich verdünnte nun den dunkelbraunen Inhalt der Retorte mit Wasser, und schüttelte mit Aether aus. Beim Verdampfen des Aethers blieb jedoch nur wenig braune Schmiere zurück, aus der sich ein krystallisirender Körper nicht gewinnen liess.

Kalischmelze der Dichlor-α-naphtochinon-sulfonsäure.

In einer Nickelschale wurden 30 gr. dichlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natrium mit circa 120 gr. Kalihydrat und soviel Wasser gemischt, dass bei 100° C. alles flüssig war, und darauf wurde das Gemenge, welches eine dunkelrothe Farbe angenommen hatte, im Oelbad auf 220° C. erhitzt, wobei die Farbe allmälig hellbraun wurde. Ich liess nun das Gemenge erkalten, während ich die Masse, um ein Zusammenbacken zu verhindern, fleissig umrührte. Nach dem Erkalten warf ich die Masse unter Abkühlen in kleinen Portionen in verdünnte Salzsäure, worin sie sich unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure löste: ein Beweis, dass die Sulfongruppe abgespalten war. Die Flüssigkeit, aus der sich bisweilen am Boden des Gefässes Salzmassen absetzten, welche sich jedoch beim Umschütteln wieder auflösten, schüttelte ich nun mit Aether aus. Da sich jedoch auf diese Weise nur sehr wenig in Aether löste, musste das entstandene Produkt wohl leicht löslich im Wasser sein. Ich dampfte deshalb die ganze Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne ein, und behandelte die rothbraune Salzmasse im Extraktionsapparat mit Aether. Der Aether nahm eine rothe Farbe, bisweilen grün fluorescierend, an und hinter-

liess beim Verdampfen ein mehr oder weniger roth gefärbte Masse, in der sich verschiedentlich einige Kryställchen vorfanden.

Diese Krystalle schmelzen bei 198° C. Da das Produkt jedoch noch nicht rein war, suchte ich es durch Behandeln mit Wasser oder mit Aether zu reinigen. Es löste sich jedoch in beiden ziemlich leicht auf.

Am besten reinigt man es durch Sublimiren. Es destillirt zuerst viel Wasser, was auf eine Anhydridbildung hinweist und darauf sublimirt ein weisser Körper in schönen, glänzenden Blättchen, welcher sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Wasser löst und dessen Schmelzpunkt bei 167° C. (uncorr.) liegt. Die Eigenschaften dieses Sublimates stimmen vollständig überein mit denen des β-Oxyphtalsäureanhydrid, welches zuerst von Bayer [1] dargestellt ist. Er fand den Schmelzpunkt bei 165°—166° C.

Wenn das so erhaltene Anhydrid mit Wasser behandelt wird, so löst es sich allmälig und aus der entstandenen Lösung erhält man beim Verdampfen weisse kurze Nadeln, welche wahrscheinlich die Oxyphtalsäure $C_6H_2.COOH\ (1)\ COOH(2)\ OH\ (4)$ von Baeyer repräsentiren. Zwar fand ich den Schmelzpunkt bei 205° C. (uncorr.), während Baeyer denselben zu 181° C. angiebt; allein erwähnt er, dass derselbe durch Anhydridbildung der

[1] Berl. Ber. X. 1079.

Substanz undeutlich wahrzunehmen ist. Wirklich gelang es mir, indem ich das Oelbad sehr langsam erhitzte, die Säure bei ungefähr 184° C. (uncorr.) schmelzend zu erhalten, indem sich offenbar schon theilweise das Anhydrid gebildet hatte, welches den eigentlichen Schmelzpunkt herunterdrückt.

Die so erhaltene Säure ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich nicht auf Zusatz von Alkalien, und giebt mit Bleiacetat einen amorphen Niederschlag. Alle diese Angaben stimmen mit den von Baeyer angegebenen überein. Um reine Substanz zur Analyse zu erhalten, löste ich etwas von dem Anhydrid in heissem Wasser, neutralisirte in der Hitze mit kohlensaurem Barium, filtrirte ab und fällte aus der Lösung mit salpetersaurem Silber das Silbersalz.

Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und bildet kleine, weisse Nadeln.

Silberbestimmung:

Durch Abglühen.

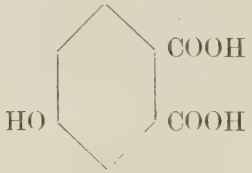
0,1958 gr. Substanz, im Exsiccator getrocknet, weil es sich beim Erhitzen auf 100° C. leicht zersetzt, gaben 0,1062 gr. Ag = 54,24 % Ag.

Elementaranalyse:

0,2482 gr. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2232 gr. CO_2 = 0,0609 gr. C = 24,53 % C. und 0,0323 gr. H_2O = 0,0036 gr. H = 1,45 % H.

	Berechnet	Gefunden:	
für $C_6H_3.OH\begin{cases}COOAg\\COOAg\end{cases}$:			
		I	II
Ag	54,55 %	54,24 %	—
C	24,24 %	—	24,53 %
H	1,01 %	—	1,45 %.

Es gelangte somit oxyphtalsaures Silber zur Analyse; und die bei der Kalischmelze entstandene Säure ist somit dieselbe Säure, welche von Baeyer zuerst dargestellt worden ist und welcher die Constitution:

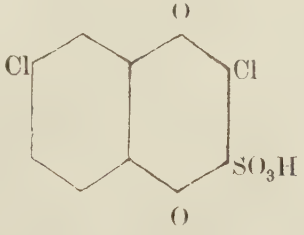


zukommt.

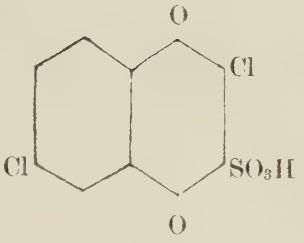
Hiermit ist bewiesen, dass bei der Kalischmelze diejenige Seite des Naphtalinkerns zerstört worden ist, an welche die beiden Atome Sauerstoff des Chinons angelagert sind, während von den drei übrigen Substituenten zwei die beiden Wasserstoffatome der Chinonseite vertreten haben, der dritte ein Wasserstoffatom in der β-Stellung der anderen Seite substituirt hat.

Es sind also drei Zusammensetzungen für die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure möglich, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

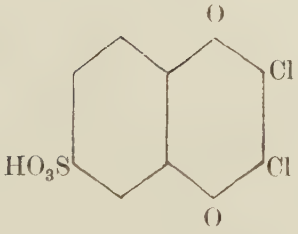
I



II



III



Bei der Oxydation müssten nun die beiden ersten Verbindungen Chlorphtalsäure liefern, während die dritte Verbindung eine Phtalsulfonsäure geben sollte.

Oxydation der Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure mit Salpetersäure.

Bei einer Prüfung auf Chlor hatte ich gefunden, dass das oxychlor-α-naphtochinonsulfonsaure Natrium schon beim Erhitzen mit Salpetersäure sich unter Salzsäureentwickelung zersetzt.

Zur Untersuchung des Oxydationsproduktes kochte ich nun das oxychlor-α-naphtochinonsulfonsaure Natrium mit gewöhnlicher Salpetersäure im offenen Gefäss, wobei es sich unter reichlicher Entwickelung von gelben Dämpfen von Untersalpetersäure und Kohlensäure löste: letztere wurde nachgewiesen durch Einleiten der Gase in Kalkwasser. In der Lösung war viel Salzsäure vorhanden, Schwefelsäure aber nicht nachzuweisen.

Ich dampfte darauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein und behandelte die Masse mit Alkohol. Darin löste sich ein Theil, welcher sich aber nach dem Eindampfen als noch viel anorganische Salze enthaltend erwies. Als ich versuchte, die so erhaltene Substanz aus Wasser umzukrystallisiren, erhielt ich ein gelbliches Oel, das erst beim längeren Stehen unter dem Exsiccator fest wurde.

Diese Eigenschaft besitzt auch die Phtalsulfonsäure, welche von Loew[1] aus Phtalsäure und Schwefelsäureanhydrid dargestellt wurde.

Da auf diese Weise kein reines Produkt zu erhalten war, neutralisirte ich die Masse mit kohlensaurem Barium, filtrirte ab und fällte aus dem Filtrat das Bariumsalz mit Alkohol. Dasselbe ist eine weisse, leicht in Wasser lösliche Verbindung.

Bariumbestimmung I:

Durch Abglühen mit Schwefelsäure.

0,2298 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1571 gr. $BaSO_4$ = 0,0924 gr. Ba = 40,21 % Ba.

Schwefelbestimmung:

Durch Glühen mit Soda und Salpeter.

0,2324 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1223 gr. $BaSO_4$ = 0,0168 gr. S = 7,23 % S.

Für das saure Salz:

$$C_6H_3SO_3H.\ \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ba$$

berechnen sich 35,96 % Ba und 8,39 % S.

Für das neutrale Salz:

$$C_6H_3.SO_3H.\ \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ba$$

$$\diagdown\ Ba\ \diagup$$

$$C_6H_3.SO_3H.\ \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ba$$

berechnen sich 45,82 % Ba und 7,13 % S.

[1] Annalen 143. 257.

Auch Loew fand beim Analysiren des Bariumsalzes der Phtalsulfonsäure einen beträchtlichen Gehalt an Barium zu viel, und er schreibt dies der leichten Zersetzlichkeit der Salze zu. Wahrscheinlich liegt jedoch in dem untersuchten Präparat ein Gemisch von neutralem und saurem Salz vor.

Alle Versuche, ein reines Salz darzustellen, scheiterten jedoch: das eine Mal neutralisirte ich die Säure nicht vollständig, ein anderes Mal behandelte ich das Salz in der Hitze mit Kohlensäure: auch benutzte ich ein drittes Mal zur Neutralisation Bariumhydroxyd, während ich Kohlensäure durchleitete und endlich kochte ich das Salz längere Zeit mit kohlensaurem Barium. Die Bariumbestimmungen der verschiedenen Salze gaben 39,91 % Ba. 40,91 % Ba, 41,40 % Ba und 40,86 % Ba, also nicht sehr weit von einander abweichende Werthe.

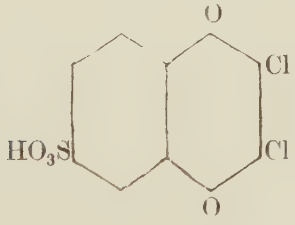
Loew giebt an, dass die Salze der Phtalsulfonsäure beim Kochen mit Wasser theilweise zerfallen in Schwefelsäure und „wahrscheinlich" Phtalsäure, welche letztere er jedoch nicht nachgewiesen hat. Auch meine Salze und die erhaltene Säure liefern bei längerem Kochen mit Wasser oder leichter beim Kochen mit Alkalien, Schwefelsäure.

Ich hoffte nun beim Behandeln mit Alkalien Phtalsäure oder Oxyphtalsäure zu bekommen, und kochte also das Oxydationsprodukt längere Zeit

mit verdünnter Kalilauge, dampfte auf dem Wasserbad ein und überschüttete die grünliche, siropartige Masse mit Aether, worauf ich Schwefelsäure zusetzte. Es gelang mir jedoch nicht, hierbei ein in Aether lösliches Produkt zu bekommen; auch beim Ausziehen mit absolutem Alkohol bekam ich kein sublimirbares Produkt, so dass offenbar weder Phtalsäure noch Oxyphtalsäure entstanden ist.

Da ich jedoch beim Ansäuern der alkalischen Masse deutlich den Geruch von schwefliger Säure wahrnahm, dürfte es wohl feststehen, dass bei der Oxydation wirklich eine Sulfonsäure und nicht z. B. ein Schwefelsäure-Ester entstanden ist.

Obschon es mir also leider nicht gelang, bislang das Oxydationsprodukt ganz rein zu erhalten, so hat sich aus den Oxydationsversuchen doch so viel ergeben, dass aller Wahrscheinlichkeit nach der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure die Formel:



zukommt, da sich aus derselben auf einfache Weise die Bildung der Oxyphtalsäure beim Schmelzen von der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure mit Aetzkali,

und die einer Phtalsulfonsäure bei der Oxydation der Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure erklärt.

Für die Säure des Naphtolgelbs, die Dinitro-α-naphtolsulfonsäure, dürfte demnach die von Lauterbach[1] angenommene Formel:

$$C_4H_3(SO_3H).C_2.C_4H.OH.(NO_2)_2$$

hiermit bewiesen sein, weil sich nur mit ihr die Bildung der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure, welcher die oben von mir angegebene Formel zukommt, leicht und einfach erklären lässt.

Welches von den beiden Chloratomen in der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure das leichter Ersetzbare ist, ist nach den obenbeschriebenen Untersuchungen nicht festzustellen gewesen.

---

[1] Berl. Ber. XIV. 2028.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, Herrn Prof. C. Willgerodt, sowie Herrn Privatdocenten Dr. C. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juni 1887.

Der Verfasser.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker.
1887.